

4,489,135



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 089 497
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83101644.9

(51) Int. Cl.³: C 09 D 3/72
C 09 D 5/38

(22) Anmeldetag: 21.02.83

(30) Priorität: 19.03.82 DE 3210051

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.09.83 Patentblatt 83/39

(44) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft
Am Neumarkt 30
D-2000 Hamburg 70(DE)

(72) Erfinder: Drexler, Hermann-Josef, Dipl.-Chem. Dr.
Bergstrasse 23
D-8702 Guntersleben(DE)

(72) Erfinder: Ebner, Franz
Nonnengarten 4
D-8702 Kist(DE)

(72) Erfinder: Hille, Hans-Dieter
In der Schlaude 24
D-5060 Bergisch Gladbach(DE)

(72) Erfinder: Poth, Ulrich
Albachtener Strasse 53
D-4400 Münster(DE)

(74) Vertreter: Habbel, Hans-Georg, Dipl.-Ing.
Postfach 3429 Am Kanonengraben 11
D-4400 Münster(DE)

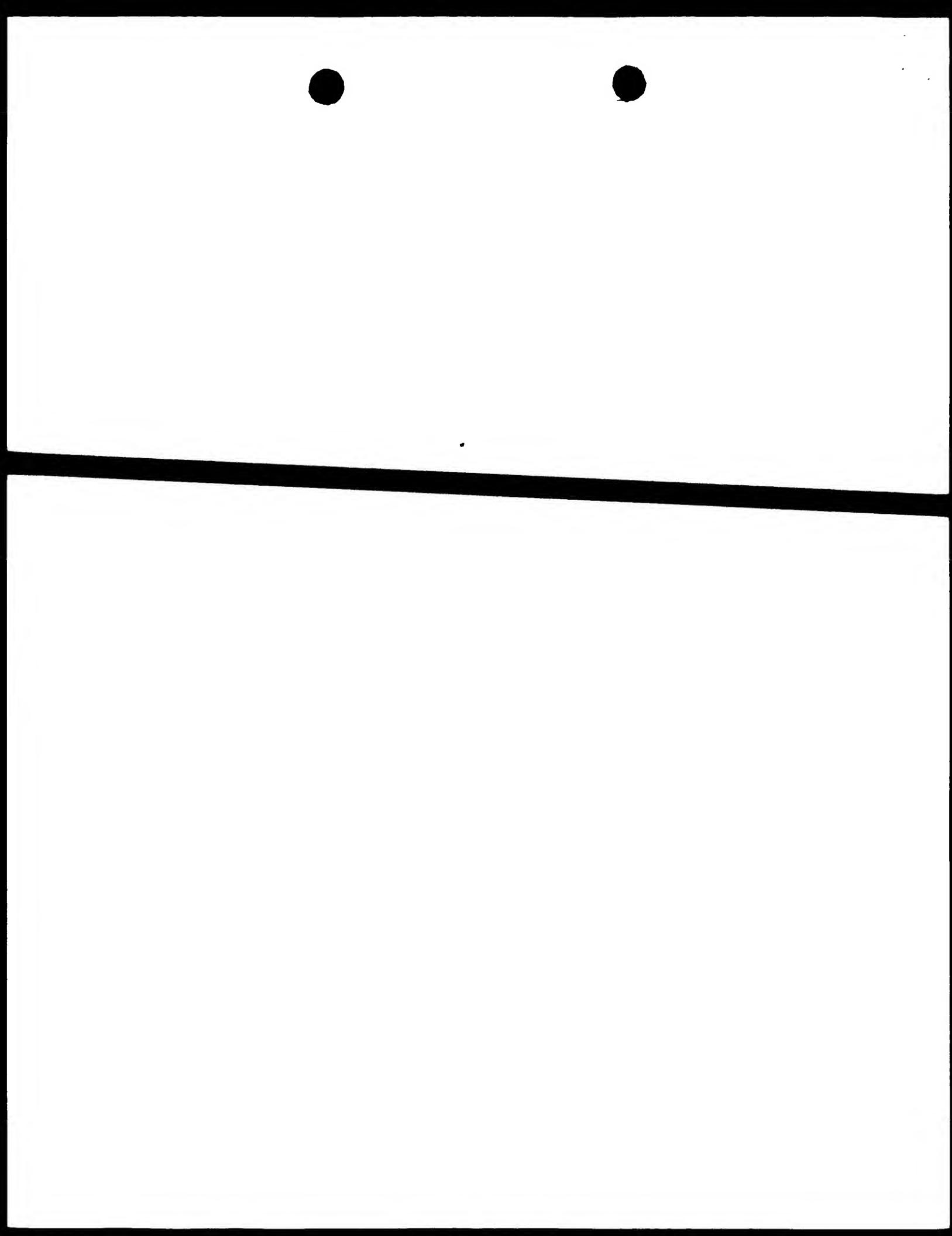
(54) Wasserverdünntbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basischicht eines Mehrschichtüberzuges.

(57) Die Erfindung betrifft ein wasserverdünntbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basischicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente und gegebenenfalls Verlauffmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel, und andere übliche Hilfsstoffe enthält. Das Überzugsmittel enthält als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70, die hergestellt worden ist durch Umsetzung (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3000, mit (B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht.

(C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und

(D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

EP 0 089 497 A2



Verringerung der Umweltbelastung ist man bemüht, organische Lösungsmittel in Überzugsmassen so weit wie möglich zu vermeiden.

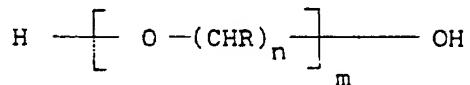
Es sind daher Überzugsmittel bekannt geworden, die als Lösungs- oder Dispergiermittel überwiegend Wasser enthalten und in denen organische Lösungsmittel nur noch in geringen Mengen enthalten sind. So wird in der DE-OS 29 26 584 eine wäßrige Bindemittelmischung zur Herstellung von Basis-Metallic-Lacken beschrieben, die als Bindemittel ein wasserlösliches Kondensationsprodukt aus einem Polyester, einem Trimelitsäure enthaltenden Polycarbonsäuregemisch, einem epoxidierten Öl und basischen Verbindungen enthält.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges mit ganz hervorragenden Eigenschaften erhalten werden, wenn diese als Bindemittel eine spezielle wäßrige Polyurethandispersion enthalten. Die erfindungsgemäßen Bindemittel ergeben insbesondere bei Verwendung von metallischen Pigmenten Überzüge mit einem besonders guten Metallic-Effekt, da sie zu einer sehr günstigen Anordnung und Fixierung der metallischen Pigmente im Lackfilm führen. Aber auch bei Verwendung konventioneller, nicht metallischer Pigmente ergeben sich Überzüge mit ausgezeichneter dekorativer Wirkung. Ein besonderer Vorteil der Überzugsmittel liegt darin, daß sie beim Aufbringen einer weiteren Überzugsschicht auf den vorgetrockneten aber noch nicht eingearbeiteten Film nur ein sehr geringes bzw. teilweise gar kein Anlösen zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Überzugsmittel der eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70 enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

- 1 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, mit
- 5 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,
- 10 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert
~~(A), (B) und (C)~~
- 15 erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und
- 20 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

25 Als Komponente (A) geeignete Polyetherdiole entsprechen der allgemeinen Formel:



30 in der R = Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten, ist, n = 2 bis 6 und m = 10 bis 50 oder noch höher ist. Beispiele sind Poly(oxytetramethylen)glykole, Poly (oxyethylen)glykole und Poly(oxypropylen)glykole.
35

1 Die bevorzugten Polyalkylenetherpolyole sind Poly-(oxypropylenglykole mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 3 000.

5 Polyesterdiole können ebenfalls als polymere Diolkomponente (Komponente A) bei der Erfindung verwendet werden. Man kann die Polyesterdiole durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen herstellen. Die Dicarbonsäuren und
10 die Diole können aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren und Diole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole schließen Alkylenglykole wie Ethylenglykol, Butylen-
15 glykol, Neopentylglykol und andere Glykole wie Dimethylolcyclohexan ein.

20 Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäure oder ihren Anhydriden mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

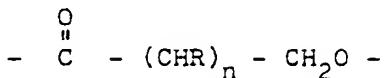
Geeignete Säuren sind beispielsweise Phthalsäure, Iso-
phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,
25 Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbon-
säure und Tetrachlorphthalsäure. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden.

30 Ferner lassen sich bei der Erfindung auch Polyesterdiole, die sich von Lactonen ableiten, als Komponente A benutzen. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch die Umsetzung eines ϵ -Caprolactons mit einem Diol. Solche Produkte sind in der US-PS 3 169 945 beschrieben.
35

Die Polylactonpolyole, die man durch diese Umsetzung erhält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständi-

1 gen Hydroxylgruppe und durch wiederkehrende Polyesteranteile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese wiederkehrenden Molekülanteile können der Formel

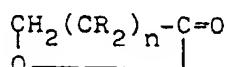
5



entsprechen, in der n bevorzugt 4 bis 6 ist und der
10 Substituent Wasserstoff, ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Alkoxyrest ist, wobei kein Substituent mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält und die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten in dem Lactonring 12 nicht übersteigt.

15

Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann ein beliebiges Lacton oder eine beliebige Kombination von Lactonen sein, wobei dieses Lacton mindestens 6 Kohlenstoffatome in dem Ring enthalten sollte, zum Beispiel 20 6 bis 8 Kohlenstoffatome und wobei mindestens 2 Wasserstoffsubstituenten an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein sollten, das an die Sauerstoffgruppe des Rings gebunden ist. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt 25 werden:



30 in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben.

Die bei der Erfindung für die Herstellung der Polyesterdiole bevorzugten Lactone sind die ϵ -Caprolactone, bei denen n den Wert 4 hat. Das am meisten bevorzugte Lacton 35 ist das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind. Dieses Lacton wird besonders bevorzugt, da es in großen Mengen zur Verfügung steht und Überzüge mit ausgezeich-

1 neten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene
andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden.

5 Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten
aliphatischen Diolen schließen ein Ethylenglykol, 1,3-Pro-
pandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan.

10 Als Komponente (B) können für die Herstellung der Poly-
urethandispersion beliebige organische Diisocyanate
eingesetzt werden. Beispiele von geeigneten Diisocyana-
ten sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat,
Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat,
Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-
15 Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiiso-
cyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylen-
diisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylen-
diisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiiso-
cyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiiso-
cyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiiso-
cyanat, 1-Isocyanatomethyl-1-isocyanato-1,3,3-trimethyl-
20 cyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-
(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-
ether und 2,3-Bis-(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexyl-
cyclohexen.
25

1

Die Umsetzung der Komponente (A) mit dem Diisocyanat
5 wird so durchgeführt, daß das entstehende erste Zwischen-
produkt endständige Isocyanatgruppen aufweist, d.h. das
Diisocyanat wird im Überschuß eingesetzt.

Erfindungsgemäß werden als Komponente (C) Verbindungen
10 verwendet, die 2 mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen
und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe
enthalten. Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende
Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen und primäre

15 fähigste Gruppen kommen Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen
in Betracht. Diese Gruppen werden vor der Umsetzung mit
einem tertiären Amin neutralisiert, um eine Reaktion
mit den Isocyanatgruppen zu vermeiden. Die Umsetzung
wird so durchgeführt, daß ein zweites Zwischenprodukt
20 mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht. Die Mol-
mengen der Reaktionspartner werden also so gewählt,
daß das erste Zwischenprodukt im Überschuß vorliegt.

Als Verbindung, die mindestens 2 Isocyanatgruppen rea-
25 gierende Gruppen und mindestens 1 zur Anionenbildung be-
fähigte Gruppe enthält, sind beispielsweise Dihydroxy-
propionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxyber-
steinsäure oder Dihydroxybenzoësäure geeignet. Geeignet
sind auch die durch Oxydation von Monosacchariden zugäng-

30

35

1 lichen Polyhydroxysäuren, z.B. Glukonsäure, Zuckersäure,
Schleimsäure, Glukuronsäure und dergleichen.

5 Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise
 α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure,
2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(S), 4,4'-Diamino-di-
phenylethersulfonsäure und dergleichen.

10 Das aus (A), (B) und (C) erhaltene Zwischenprodukt weist
anionische Gruppen auf, die mit einem tertiären Amin neu-
tralisiert werden. Geeignete tertiäre Amine sind bei-
spielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin,
Diethylanilin, Triphenylamin und dergleichen. Das
Produkt wird in eine wäßrige Phase überführt und ergibt
15 eine feinteilige Polyurethandispersion.

Nach Überführung des zweiten Zwischenprodukts in die
wäßrige Phase werden die noch vorhandenen Isocyanat-
gruppen mit einem primären oder sekundären Diamin
20 (Komponente D) als Kettenverlängerungsmittel zu N-Alkyl-
harnstoffgruppen umgesetzt. Hierfür geeignete Diamine
sind beispielsweise Ethyldiamin, Diaminopropan, Hexa-
methylendiamin, Hydrazin, Aminoethylethanolamin und
dergleichen. Die Umsetzung mit dem Diamin führt zu einer
25 weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts.

Vorteilhaft kann ein Teil der Komponente (C) durch eine
Verbindung (E) ersetzt werden, die zwei gegenüber Iso-
cyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei von
30 zur Anionenbildung befähigten Gruppen ist. Hierdurch
kann der Anteil an ionischen Gruppen in dem Poly-
urethanharz auf ein gewünschtes Maß eingestellt werden.
Die Komponente (D) wird vorzugsweise in einer solchen
Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz eine Säure-
35 zahl von 5 bis 70, besonders bevorzugt von 12 bis 30,
hat. Als Komponente (E) sind beispielsweise niedermole-
kulare Dicile oder Diamine mit primären oder sekundären

1 Aminogruppen geeignet.

5 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel weisen gegenüber anderen wäßrigen Dispersionen eine verbesserte Pigmentbarkeit auf. Insbesondere bei Verwendung von metallischen Pigmenten ergeben sie einen guten Effekt. Diese Vorteile werden durch die oben beschriebene Polyurethandispersion bewirkt, die also ein wesentlicher Bestandteil der Überzugsmittel ist. Wenn nun auch die 10 vorteilhaften Eigenschaften bei Verwendung der Polyurethandispersion als alleinigem Bindemittel erreicht werden, so ist es doch in vielen Fällen wün-

15 anderer Bindemittel oder Härtungskomponenten zu modifizieren oder im Hinblick auf bestimmte Eigenschaft gezielt zu verbessern.

20 Vorteilhaft enthalten die Überzugsmittel als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünntbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion.

25 Wasserlösliche Melaminharze sind an sich bekannt und werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich hierbei um veretherzte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Ihre Wasserlöslichkeit hängt abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll, 30 von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die Hexamethoxymethylmelaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können 35 auch butanolveretherzte Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden.

- 1 Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochver-etherter Formaldehydkondensate mit Oxykarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppe nach Neutralisation
- 5 wasserlöslich und können als Vernetzerkomponente in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln eingesetzt werden.

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch andere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Amino-
10 harze wie z.B. Benzoguanaminharze eingesetzt werden.

Für den Fall, daß das erfindungsgemäße Überzugsmittel ein Melaminharz enthält, kann es vorteilhaft zusätz-
15 lich als weitere Bindemittelkomponente ein wasserver-
dünnbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnares
Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis
Melaminharz : Polyester-/Polyacrylatharz 2 : 1 bis
1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz,
20 Polyester /Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörper-
gehalt der Polyurethandispersion 1 bis 80 Gew.-%, be-
vorzugt 20 bis 60 Gew.-% beträgt.

Wasserverdünbare Polyester sind solche mit freien
Carboxylgruppen, d.h. Polyester mit hoher Säurezahl.
25 Es sind grundsätzlich zwei Methoden bekannt, die be-
nötigten Carboxylgruppen in das Harzsystem einzufügen.
Der erste Weg besteht darin, die Veresterung bei der
gewünschten Säurezahl abzubrechen. Nach Neutralisation
mit Basen sind die so erhaltenen Polyester in Wasser
30 löslich und verfilmen beim Einbrennen. Die zweite Mög-
lichkeit besteht in der Bildung partieller Ester von
Di- oder Polycarbonsäuren mit hydroxylreichen Polyestern
mit niedriger Säurezahl. Für diese Reaktion werden
üblicherweise Anhydride der Dicarbonsäuren herange-
35 zogen, welche unter milden Bedingungen unter Ausbildung
einer freien Carboxylgruppe mit der Hydroxylkomponente
umgesetzt werden.

1 Die wasserverdünnbaren Polyacrylatharze enthalten ebenso wie die oben beschriebenen Polyesterharze freie Carboxylgruppen. Es handelt sich in der Regel um Acryl- bzw. Methacrylcopolymerisate, und die Carboxylgruppen
5 stammen aus den Anteilen an Acryl- oder Methacrylsäure.

Als Vernetzungsmittel können auch blockierte Polyisocyanate eingesetzt werden. Es können bei der Erfindung beliebige Polyisocyanate benutzt werden,
10 bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, so daß das gebildete blockierte Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen bei Raumtemperaturen beständig ist, bei erhöhten Temperaturen, in

15 reagiert. Bei der Herstellung der blockierten Polyisocyanate können beliebige für die Vernetzung geeignete organische Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt sind die Isocyanate, die etwa 3 bis etwa 36, insbesondere etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten.

20 Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind die oben genannten Diisocyanate (Komponente B).

Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanatfunktionalität verwendet werden. Beispiele dafür sind Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan, 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol, 1,3,5-Tris-(6-isocyanatoethyl)-biuret, Bis-(2,5-diisocyanato-4-methylphenyl)-methan und polymere Polyisocyanate, wie Dimere und Trimere von Diisocyanatotoluol. Ferner kann man auch Mischungen von Polyisocyanaten benutzen.
30

Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in Betracht kommenden organischen Polyisocyanate können auch Präpolymere sein, die sich beispielsweise von einem Polyol einschließlich eines Polyetherpolyols oder eines Polyesterpolyols ableiten. Dazu werden bekanntlich Polyole mit einem Überschuß von Polyisocyanaten umgesetzt, wodurch Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen
35

- 1 entstehen. Beispiele von Polyolen, die hierfür verwendet werden können, sind einfache Polyole, wie Glykole, z.B. Ethylenglykol und Propylenglykol, und andere Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol
5 und Pentaerythrit; ferner Monoether, wie Diethylenglykol und Tripropylenglykol sowie Polyether, die Kondensate solcher Polyole mit Alkylenoxiden sind. Beispiele von Alkylenoxiden, die sich für die Kondensation mit diesen Polyolen unter Bildung von Polyethern eignen, sind
10 Ehtylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid. Man bezeichnet diese Kondensate im allgemeinen als Polyether mit endständigen Hydroxylgruppen. Sie können linear oder verzweigt sein. Beispiele von solchen Polyethern sind Polyoxyethylenglykol von einem Molekulargewicht von 1 540, Polyoxypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1 025, Polyoxytetramethylenglykol, Polyoxyhexamethylenglykol, Polyoxynonamethylenglykol, Polyoxydecamethylenglykol, Polyoxydodecamethylenglykol und Mischungen davon. Andere Typen von Polyoxyalkylen-
15 glykolethern können ebenfalls verwendet werden. Besonders geeignete Polyetherpolyole sind diejenigen, die man erhält durch Umsetzung von derartigen Polyolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen davon; Glycerintr trimethylethan, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Polypentaerythrit, Methylglukosiden und Saccharose mit Alkylenen, wie Ethylenoxid, Propylen- oxid oder Mischungen davon.
20
25
30
Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ehtly-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclopentanol und Cyclohexanol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methyl-

1 phenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen 5 wirken.

Andere geeignete Blockierungsmittel sind Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim, sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxamsäureester. 10 Bevorzugte Blockierungsmittel sind Malonester, Acetessigester und β -Diketone.

Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt,
15 indem man eine ausreichende Menge eines 1,6-diolhaltigen organischen Polyisocyanat umsetzt, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können alle bekannten und in der Lackindustrie üblichen Pigmente oder Farbstoffe enthalten. 20

Als Farbstoffe bzw. Pigmente, die anorganischer oder organischer Natur sein können, werden beispielsweise genannt Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxidschwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naphtholrot, Chinacridone, halogenierte Thioindigo- 30 Pigmente oder dergleichen.

- 1 Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpulver einzeln oder im Gemisch wie Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminiumpulver, in wenigstens überwiegendem Anteil eingesetzt, und zwar
5 in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Binde-
mitteln. Wenn die Polyurethandispersion alleiniges
Bindemittel ist, werden als metallische Pigmente solche
10 handelsübliche Metallpulver bevorzugt, die für wäßrige Systeme speziell vorbehandelt sind.
Die Metallpulver können auch zusammen mit einem oder mehreren der obengenannten nichtmetallischen Pigmente bzw. Farbstoffe eingesetzt werden. In diesem Fall wird
15 deren Anteil so gewählt, daß der erwünschte Metallic-Effekt nicht unterdrückt wird.
- 20 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch weitere übliche Zusätze wie Lösungsmittel, Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufsmittel, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmasse zugesetzt werden.
- 25 Geeignete Füllstoffe sind z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern, organische Fasern oder dergleichen.
- 30 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können neben Wasser die üblichen Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester, Glykolether sowie deren Ester, Ketone wie z.B. Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl-
35 oder Butylglykol (= Ethylenglykolmonoethyl- oder -Butylether) sowie deren Acetate, Butyldiglykol (Ethylen-glykoldibutylether), Ethylenglykoldimethylether, Di-ethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethyl-

1

keton, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon enthalten.

5

Die Herstellung der Überzugsmittel wird folgendermaßen durchgeführt:

Zunächst wird aus den obengenannten Komponenten (A),
(B), (C), (D) und gegebenenfalls (E) eine feinteilige
10 wässrige Polyurethandispersion hergestellt. Die Um-
setzung der Komponenten miteinander erfolgt nach den
gut bekannten Verfahren der organischen Chemie. Hier-
bei werden zunächst das Polyether- oder Polyesterdiol,
~~das Diisocyanat und die gegenüber Isocyanatgruppen~~

15

~~bifunktionellen Komponenten (C) und gegebenenfalls~~
(E) in organischen Lösungsmitteln miteinander umge-
setzt, nachdem zuvor die zur Anionenbildung befähigten
Gruppen der Komponente (C) mit einem tertiären Amin
neutralisiert worden sind. Bei der Umsetzung können
20 zunächst die Komponenten (A) und (B) miteinander zur
Reaktion gebracht und danach die weitere Umsetzung
mit (C) und (E) durchgeführt werden, oder es können
die genannten Komponenten gleichzeitig eingesetzt
werden. Hierauf wird das erhaltene Produkt in eine
zumindest überwiegend wässrige Phase überführt und
25 die Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder
sekundären Aminogruppen durchgeführt. Nachdem der
pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion kon-
trolliert und gegebenenfalls auf einen Wert zwischen
30 6 und 9 eingestellt worden ist, bildet die Dispersion
die Grundlage der erfindungsgemäßen Überzugsmittel,
in die die übrigen Bestandteile wie z.B. zusätzliche
Bindemittel, Pigmente, organische Lösungsmittel und
35 Hilfsstoffe durch Dispergieren beispielsweise mittels
eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet
werden. Abschließend wird erneut der pH-Wert kontro-
lliert und gegebenenfalls auf einen Wert von 6 bis 9,

1 vorzugsweise 7,0 bis 8,5 eingestellt. Weiterhin werden
der Festkörpergehalt und die Viskosität auf den jewei-
lichen Applikationsbedingungen angepaßte Werte einge-
stellt.

5

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der
Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-%
auf, und ihre Auslaufzeit im ISO-Becher 4 beträgt
15 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 18 bis 25 Sekunden.
10 Ihr Anteil an Wasser beträgt 60 bis 90 Gew.-%, der
an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.-%, jeweils
bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

15 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel dienen also zur
Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüber-
zuges. Als Decklack sind grundsätzlich alle bekannten
nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugs-
mittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventio-
nelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünn-
bare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.
20

25 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstel-
lung eines Mehrschichtüberzuges, bei dem auf ein Sub-
strat als Basisschicht ein wasserverdünntbares Über-
zugsmittel aufgebracht wird, das Pigmente und gegebenenfalls
Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füll-
stoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche
Hilfsstoffe enthält. Das Verfahren ist dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
30 als Bindemittel eine wässrige Polyurethandispersion
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

(A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
35 mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

(B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhält-
nis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen

- 1 Isocyanatgruppen entsteht,
- 5 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wässrige Phase und
- 10 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
- 15 oder sekundären Aminogruppen.
- 20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Substrat, beschichtet mit einem Mehrschichtüberzug, der erhalten worden ist durch Aufbringung eines wasserverdünnbaren Überzugsmittel, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere Hilfsstoffe enthalten hat, Aufbringung eines transparenten Überzugsmittels als Deckschicht und anschließende Erhitzung des beschichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als Bindemittel eine wässrige PolyurethanDispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70 enthalten hat, die hergestellt worden ist durch Umsetzung
- 25 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, mit
- 30 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,
- 35

- 1 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus
5 (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wässrige Phase und
10 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/ oder sekundären Aminogruppen.

15 Geeignete Substrate sind Gegenstände aus Metall, Holz, Kunststoff u.a. Materialien.

20 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei zunächst die Herstellung der Polyurethandispersionen beschrieben wird.
25

Polyurethan-Dispersion 1
25 830 g eines Polyesters aus Neopentylglykol, Hexandiol-1,6 und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 135 und einer Säurezahl unter 3 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen 6,18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.
30 Nach Abkühlung auf 60°C wird eine Lösung von 67 g Dimethyloolpropionsäure und 50 g Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C gerührt.

1 Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in
2400 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Man erhält
eine feinteilige Dispersion. Zu dieser Dispersion wer-
den unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten
5 80 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Ethylendiamin
zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Disper-
sion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Aus-
laufzeit von 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

10 Polyurethan-Dispersion 2

570 g eines handelsüblichen aus Caprolacton und einem
Glykol hergestellten Polyesters mit einer Hydroxylzahl

15 Bei 80°C werden 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiiso-
cyanat zugegeben und bei 90°C so lange gerührt, bis der
Isocyanatgehalt 7,52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-
einwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird eine
Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und 50 g
20 Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben
und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die erhaltene Masse wird
unter intensivem Rühren in 1840 g kaltes deionisiertes
Wasser gegeben. Zu der erhaltenen Dispersion werden
unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 86 g
25 einer 15 %igen Hydrazinlösung zugegeben. Die resultie-
rende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörper-
gehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden
im DIN-Becher 4.

30 Polyurethan-Dispersion 3

500 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxylzahl
von 112 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert.
Bei 80°C werden 262 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiiso-
35 cyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der
Isocyanatgehalt 5,47 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-
einwaage, beträgt.

Nach Abkühlen auf 60°C wird eine Lösung von 33,5 g

1 Dimethylolpropionsäure und 25 g Triethylamin in 200 g
N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C
gerührt. Die so erhaltene Masse wird unter intensivem
Rühren in 1650 g deionisiertes Wasser gegeben. Zu der
5 entstandenen Dispersion werden nun unter Rühren innerhalb
von 20 Minuten 40 g einer 15 %igen Hydrazinlösung
gegeben. Die resultierende Dispersion hat einen Fest-
körpergehalt von 32 % und eine Auslaufzeit von
10 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

Polyurethan-Dispersion 4

15 1000 g eines Polyesters aus Neopentylglykol und
Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 56 werden bei
100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden
202 g Hexamethylenendiisocyanat zugegeben und bei 90°C
gerührt, bis der Isocyanatgehalt 4,77 Gew.-%, bezogen
auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf
60°C wird eine Lösung von 47 g Dimethylolpropionsäure
20 und 35 g Triethylamin in 300 g N-Methylpyrrolidon zuge-
geben und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die so erhaltene
Polyurethanmasse wird nun unter intensivem Rühren in
4650 g kaltes deionisiertes Wasser eingerührt. Zu der
entstandenen Dispersion werden unter Rühren innerhalb
25 von 20 Minuten 60 g einer 15 %igen Hydrazinlösung zuge-
geben. Die resultierende Dispersion hat einen Fest-
körpergehalt von 20 % und eine Auslaufzeit von 82 Sekun-
den im DIN-Becher 4.

30 Polyurethan-Dispersion 5

35 650 g eines handelsüblichen Polyethers aus Tetrahydrofuran mit einer Hydroxylzahl von 173 werden bei 100°C
1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 533 g
Isophorondiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt,
bis der Isocyanatgehalt 9,88 Gew.-%, bezogen auf die
Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird
eine Lösung von 93 g Dimethylolpropionsäure und 70 g

1 Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben
und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die so erhaltene Poly-
urethanmasse wird unter intensivem Rühren in 4700 g
5 kaltes deionisiertes Wasser eingerührt. Zu der entstan-
denen Dispersion werden nun 120 g einer 15 %igen Hydrazin-
lösung innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die resul-
tierende Dispersion hat einen Festkörpergehalt von
19 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden im DIN-Becher
4.
10

Polyurethandispersion 6

15 anstelle der 400 g N-Methylpyrrolidon 800 ml Aceton
verwendet. Die so erhaltene Dispersion wird durch
Vakuumdestillation vom Aceton befreit, und man erhält
eine rein wäßrige Polyurethan-Dispersion mit einem
Festkörpergehalt von 39 % und einer Auslaufzeit von
63 Sekunden im DIN-Becher 4.
20

Polyurethan-Dispersion 7

Es wird zunächst wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch
werden anstelle der Hydrazinlösung 200 g einer 40 %igen
25 wäßrigen Lösung von Diethanolamin verwendet.

Polyurethan-Dispersion 8

Es wird zunächst wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch
30 werden anstelle der Hydrazinlösung 100 g einer 40 %igen
wäßrigen Lösung von N-2-Hydroxyethyldiaminoethan ver-
wendet.

1 Herstellung der Überzugsmittel

Die Zusammensetzung der Überzugsmittel ist in der
5 Tabelle 1 angegeben, in der die Zahlenangaben Gewichts-
teile bedeuten. Zu den dort aufgeführten Bestandteilen
wird folgendes ausgeführt:

Verdickungsmittel 1:

10 Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit
Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser

Verdickungsmittel 2:

15 Paste eines Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-
Silikats, 3 % in Wasser; zur Herstellung der Paste
wird das Silikat mittels eines Dissolvers 30 -
60 Minuten in Wasser eingerührt und über Nacht
stehengelassen. Am nächsten Tag wird noch einmal
20 10 bis 15 Minuten gerührt.

Verdickungsmittel 3:

3 %ige wässrige Paste eines gereinigten Bentonits.

25 Polyesterharz:

Der verwendete wasserlösliche Polyester wird fol-
gendermaßen hergestellt:
In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem
Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausge-
30 stattet ist, werden 832 Gew.-Teile Neopentyl-
glykol eingewogen und zum Schmelzen gebracht.
Es werden 664 Gew.-Teile Isophthalsäure zugegeben.
Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnen-
kopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es wird
35 bei maximal 220°C so lange verestert, bis eine
Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abkühlen
auf 180°C werden 384 Gew.-Teile Trimellithsäure-
anhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine

1 bis eine Säurezahl von 39 erreicht ist. Es wird mit
425 Gew.-Teilen Butanol verdünnt.

Acrylatharz:

5

Das Acrylatharz wird folgendermaßen hergestellt:
In einen Reaktionskessel mit Rührer, Thermometer
und Rückflußkühler werden 400 Gew.-Teile n-Butanol
eingewogen und auf 110°C erhitzt. Dann werden aus
10 einem Zulaufgefäß ein Gemisch von 1000 Gew.-Teilen
n-Butylmethacrylat, 580 Gew.-Teilen Methylmetha-
crylat, 175 Gew.-Teilen 2-Hydroxyethylacrylat und
175 Gew.-Teilen Acrylsäure und aus einem zweiten

15

t-Butylperbenzoat und 80 Gew.-Teilen n-Butanol
innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig und gleichzeitig
in den Reaktionskessel dosiert. Dabei wird die
Temperatur bei 110° gehalten. Nach dem Zulauf
wird bei 110°C weiter polymerisiert und nach 1 Stun-
20 de wird eine Mischung von 10 Gew.-Teilen t-Butyl-
perbenzoat und 10 Gew.-Teilen n-Butanol zugegeben.
Nach weiteren 1,5 Stunden wird eine Polymerisat-
lösung erhalten, die einen Festkörper von 79,7
Gew.-%, eine Säurezahl von 64,0, bezogen auf den
25 Festkörpergehalt, und eine Viskosität von 850 mPa.s
gemessen im Platte-Kegel-Viskosimeter bei einem
Festkörpergehalt von 60 Gew.-% in n-Butanol hat.

Melaminharz:

30

Handelsübliches methanolverethertes Melamin-Formal-
dehyd-Harz, Festkörpergehalt 70 Gew.-% in Wasser.

Aluminumpigment I:

35

Handelsübliche Aluminium-Pigmentpaste, 65 %ig in
Wasser, durchschnittlicher Teilchendurchmesser
10 /um.

1 Aluminiumpigment II:

5 Handelsübliche Aluminium-Pigmentpaste, 65 %ig in
Testbenzin/Lösungsbenzol, durchschnittlicher Teil-
chendurchmesser 10 μm .

Blaupigment:

10 Indanthronpigment, Colour Index:
Pigment Blue 60/69800.

15

20

25

30

35

0089497

	1	5	10	15	20	25	30	35
	1	2	3	4	5	6	7	8
Verdickungsmittel 1	-	-	-	25	25	-	-	-
Verdickungsmittel 2	25	25	25	-	-	-	25	-
Verdickungsmittel 3	-	-	-	-	25	25	-	15
Polyurethandispersions 1	-	-	-	-	-	-	-	-
35 % Festkörper	25	-	-	-	-	-	-	-
Polyurethandispersions 2	-	25	-	-	-	-	-	-
35 % Festkörper	-	-	25	-	-	-	-	-
Polyurethandispersions 3	-	-	-	-	-	-	25	-
32 % Festkörper	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyurethandispersions 4	-	-	-	30	-	-	-	-
20 % Festkörper	-	-	-	-	-	-	-	20
Polyurethandispersions 5	-	-	-	-	30	-	-	-
19 % Festkörper	-	-	-	-	-	-	-	40
Polyurethandispersions 6	-	-	-	-	-	25	-	-
39 % Festkörper	-	-	-	-	-	-	30	-
Polyurethandispersions 7	-	-	-	-	-	-	-	-
35 % Festkörper	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyurethandispersions 8	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyesterharz	5	5	5	-	-	-	5	-
80 % Festkörper	5	5	5	-	-	-	5	5

1
0
5
10
15
20
25
30
35

Tabelle 1 (Fortsetzung)
Beispiel

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Acrylatharz	-	-	-	-	6	6	-	-	5	-	-	-	-
80 % Festkörper													
Dimethyllethanollamin	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
10 %ig in Wasser	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	2	3
Melaminharz	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	3	5	5
Aluminumpigment I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	4
Blaupigment	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
Aluminumpigment II													1
Titandioxid, Rutilltyp	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5	8	5
Butylglykol	32,5	32,5	32,5	27,5	26,5	31,5	32,5	29,5	32,5	32,5	32,5	47	43,4
Wasser													

1 Die Überzugsmittel werden im einzelnen wie folgt hergestellt:

5 Beispiel 1 bis 9

Das verwendete Verdickungsmittel wird unter Rühren mit der Polyurethandispersion versetzt. Unter weiterem Rühren werden die übrigen Bestandteile zugegeben. Nachdem 30 Minuten gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

15 5 Teile Aluminiumpigment II werden mit 5 Teilen Butylglykol und 5 Teilen Polyesterharz 15 Minuten gerührt. Unter weiterem Rühren werden die Bentonitpaste, die Polyurethandispersion, die Dimethylethanolaminlösung, das Melaminharz und das Wasser zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird mit Wasser auf einer Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

Beispiel 11 und 13

25 Das Blaupigment und das Titandioxid werden mit dem Polyester und dem Butylglykol unter Rühren vermischt und mittels einer Sandmühle dispergiert. Diese Pigmentpaste wird unter Rühren mit den übrigen Bestandteilen vermischt und in gleicher Weise wie im Beispiel 1 bis 9 weiterverarbeitet.

Beispiel 12

35 Die Polyurethandispersion, das Aluminiumpigment, Butylglykol und Wasser werden gemischt und 30 Minuten gerührt. Danach wird auf einer Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

1 Applikation der Überzugsmittel

Die erhaltenen Überzugsmittel werden auf jeweils 4 gebonderte Stahlbleche aufgespritzt. Nach einer Abluftzeit von 15 Minuten bei Raumtemperatur werden unpigmentierte Überzugsmittel (Decklacke 1, 2, 3 und 4) aufgebracht, die folgendermaßen hergestellt worden sind:

Decklack 1

(a) Herstellung eines Acrylatcopolymerisats

10 In ein Reaktionsgefäß, das mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter ausgestattet ist, werden 166 Teile n-Butanol, 287 Teile Toluol und 1507 Teile Ethylen-glykolmonoethyletheracetat gegeben. In den Tropftrichter wird eine Lösung von 868 Teilen n-Butyl-methacrylat, 812 Teilen Methylmethacrylat, 32,8 Teilen Methacrylsäure, 287,2 Teilen Hydroxypropyl-methacryl und 40 Teilen Cumolhydroperoxid gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren erhitzt, und, wenn die Temperatur der Lösungsmittel 136°C erreicht hat, wird mit der Zugabe der Monomeren-Katalysatorlösung begonnen. Die Monomeren-Katalysatorlösung wird im Verlauf von 45 Minuten zugefügt, während die Temperatur zwischen 127 und 136°C gehalten wird. Nach 2-stündigem zusätzlichen Erhitzen beträgt die Temperatur 136°C und die Gardner-Holdt-Viskosität bei 25°C einer Probe der Lösung, die mit Ethylenglykolmonoethyletheracetat auf einen Festkörpergehalt von 30 % erniedrigt worden ist, K-L. Nach Erhitzen während weiterer 2 Stunden auf 136,1 bis 136,7°C beträgt die Viskosität, an der Probe mit einem Festkörpergehalt von 30 % bestimmt, P-Q. Während 2 Stunden und 5 Minuten fortgesetzten Erhitzen erhöht die Viskosität auf Q-R. Das Erhitzen wird unterbrochen und die Polymerlösung filtriert. Die erhaltene Lösung weist eine Gardner-Holdt-Viskosität von Z₃ - Z₄ bei 25°C und bei einem Feststoffgehalt in den Polymerisationslösungenmitteln

(84,91 % Ethylenglykolmonoethyletheracetat, 5,53 % n-Butanol und 9,56 % Toluol) von 39,9 ein Gewicht von 1,009 kg/l, eine Säurezahl auf Feststoffbasis von 17,2 und eine Gardner-Farbe von 1 auf. Die relative Viskosität des Copolymerisats beträgt 1,1434.

(b) Herstellung des unpigmentierten Überzugsmittels

144 Teile der einen Gehalt an nicht flüchtigen
10 Stoffen von 45 Gew.-% aufweisenden Lösung des Acry-
latcopolymersats werden mit 58 Teilen eines buty-
lierten Methylolmelaminharzes (Feststoffgehalt
15 22 Gew.-%) vermischt. Der Gehalt an sich ergebenden
Mischung an nicht flüchtigen Stoffen wird mit Xylol
auf 40 Gew.-% verringert; man erhält so eine trans-
parente Überzugsmasse mit einer Viskosität von
28 bis 32 Sekunden, gemessen in einem Nr. 4-Ford-
Becher. Dann wird mit einer Mischung aus 60 Gew.-
20 Teilen Xylol und 40 Gew.-Teilen Butylacetat auf
eine Viskosität von 17 Sekunden eingestellt.

Decklack 2

(a) Herstellung einer Acrylharzlösung

25 Eine übliche Vorrichtung zur Herstellung eines
Acrylharzes mit einem Rührer, einem Thermometer,
einem Rückflußkühler und einem Tropftank wird mit
30 67 Teilen Petroleumlösungsmittel (Trimethylbenzol
enthaltende Erdölfraktion mit einem Siedebereich
von etwa 160°C bis 200°C) beschickt. Nachdem die
Temperatur 132°C erreicht hat, wird ein Monomer-
misch, bestehend aus 60 Teilen n-Butylmethacrylat,
35 19 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat, 18 Teilen
Hydroxyethylmethacrylat, 3 Teilen Methacrylsäure
und 1,9 Teilen α,β' -Azobisisobutyronitril, tropfen-
weise im Lauf von 3 Std. zugesetzt.

1 Nach Zugabe des Monomergemisches wird das Gemisch
1 Stunde lang gerührt, während die Temperatur des
Reaktors bei 132°C gehalten wird. Sodann wird ein
Gemisch, bestehend aus 10 Teilen des obigen Petro-
5 leumöglichsmittels und 0,8 Teilen 2,2'-Azobis-2,4-
dimethylvaleronitril, im Verlauf von 2 Stunden
zugesetzt. Die Reaktion wird 2 Stunden lang bei
132°C durchgeführt. Hierauf werden 3 Teile Petro-
leumöglichsmittel und 15 Teile n-Butanol zugesetzt,
10 wodurch eine Acrylharzlösung erhalten wird. Das
feste Harz der Acrylharzlösung hat ein zahlen-
durchschnittliches Molekulargewicht (gemessen durch
eine osmotische Dampfdruckmethode) von 10200 und
einen Glasübergangspunkt (gemessen durch ein Dilato-
15 meter) von 20°C. Die Lösung hat einen Festkörper-
gehalt von 50,0 % und eine Viskosität (gemessen
mit einem Gardner-Blasenviskosimeter bei 25°C)
von K.

20 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels

Durch Dispergieren von 140 Gew.-Teilen der obigen
Acrylharzlösung, 50 Gew.-Teilen einer Lösung eines
mit n-Butanol modifizierten Melaminharzes in n-
25 Butanol/Xylol mit einem Festkörpergehalt von 60
Gew.-% und 0,1 Gew.-Teilen einer 1 %igen Lösung
eines Siliconöls in Xylol wird ein zweites unpig-
mentiertes Überzugsmittel (Decklack 2) hergestellt.

30 Decklack 3

(a) Herstellung eines Acrylatharzes

In einem mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler
35 und Tropftrichter ausgestatteten Reaktionsgefäß
werden 18,4 Gew.-Teile Xylol auf 140°C erhitzt.
Es wird unter Inertgasatmosphäre gearbeitet und

1 ein Gemisch aus 7,6 Gew.-Teilen 2-Hydroxypropyl-
methacrylat, 0,6 Gew.-Teilen Methacrylsäure,
19,7 Gew.-Teilen 2-Äthylhexylacrylat, 11,6 Gew.-
5 Teilen Methylmethacrylat und 9,8 Gew.-Teilen
n-Butylmethacrylat und ein Gemisch aus 0,5 Gew.-
Teilen Di-tertiär-Butylperoxid und 2,0 Gew.-Teilen
Xylol innerhalb von 4 Stunden unter Rühren gleich-
mäßig zugegeben und die Temperatur des Reaktions-
10 gemisches auf 140°C gehalten. Danach wird eine
weitere halbe Stunde bei 140°C gerührt und ein
Gemisch von 0,2 Gew.-Teilen Di-tertiär-Butylperoxid
und 1,0 Gew.-Teilen Xylol langsam zugegeben. Nach
~~weiteren 30 Minuten ist ein Festkörpergehalt von~~
15 69,6 % (gemessen an einem Überzug bei einer Trock-
nung von 15 Minuten bei 180°C im Umluftofen) er-
reicht. Das Reaktionsgemisch wird bei 120°C ab-
gekühl und mit 28,6 Gew.-Teilen Xylol verdünnt.
Es resultiert eine Acrylatharzlösung mit einem
20 Festkörpergehalt von 50 Gew.-% und einer Viskosität
von 560 mPa . s (gemessen im Platte-Kegel-Viskosi-
meter) und einer Säurezahl von 9,8 (bezogen auf
das Festharz).

25 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels
Zur Herstellung des unpigmentierten Überzugsmittels
wird zunächst eine Melaminharzlösung hergestellt.

30 Herstellung eines Melaminharzes
Nach bekannten Verfahren stellt man ein Melamin-
Formaldehydkondensatharz her, indem man ein Gemisch
von 630 Teilen Melamin und 2435 Teilen wäßriger
Formaldehydlösung (mit 40 Volumen-% Formaldehyd)
35 mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,0 einge-
stellt und solange auf 90°C erhitzt, bis bei einer

1 Probe nach Verdünnen mit Wasser auf das doppelte
Volumen Harz ausfällt. Man destilliert dann im Vakuum
1 300 Teile Wasser ab und gibt 4 000 Teile n-Butanol
und 500 Teile konzentrierte Salzsäure zu. Nachdem
5 man die Mischung 30 Minuten auf 40°C gehalten hat,
wird das veretherte Produkt mit 250 g Natriumcarbonat
neutralisiert. Nach Abtrennen der butanolhaltigen
Schicht wird im Vakuum entwässert und durch Abdestil-
lieren von Lösungsmittel ein Festkörpergehalt von
10 60 % eingestellt.

Aus 50 Gew.-Teilen des eben beschriebenen Acrylat-
harzes, 30 Gew.-Teilen der obigen Melaminharzlösung,
15 Gew.-Teilen Xylol und 5 Gew.-Teilen Butylacetat
wird ein unpigmentiertes Überzugsmittel (Decklack 3)
hergestellt.

Decklack 4

20 (a) Herstellung eines Polyesterharzes

Es wird ein gesättigter Polyester hergestellt
aus
1,0 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid,
25 0,25 Mol Trimethylolpropan,
0,6 Mol Äthyl-Butyl-Propandiol-1,3,
0,2 Mol 2,2-Methylphenyl-Propandiol-1,3.

30 Die genannten Rohstoffe werden in den angegebenen
Mengen in ein Reaktionsgefäß mit Füllkörperkolonne,
absteigendem Destillationskühler und Rührer einge-
wogen. Zu dem Reaktionsgemisch werden 10 g einer
höher siedenden Aromatenfraktion (Siedeintervall:
35 150°C bis 170°C) gegeben und dann erhitzt, wobei
die Temperatur im Reaktionsgefäß so geführt wird,
daß sie am Kopf der Füllkörperkolonne 105°C nicht
überschreitet. Es wird

1 unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Nach 10
Stunden erreicht das Reaktionsgemisch eine Säure-
zahl von 11 und eine Viskosität von 320 mPas
(gemessen als 60 %ige Lösung in Xylol im ICI-
5 Platte-Kegel-Viskosimeter). Der erhaltene gesättig-
te Polyester wird mit Xylol angelöst zu einer
Lösung mit einem Festkörpergehalt von 60 %. Die
Hydroxylzahl des Harzes beträgt 78.

10 10 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels
55 g der nach (a) erhaltenen Harzlösung werden
mit 30 g einer 55 %igen Lösung eines handelsüb-

15 15 Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharzes in Butanol /
Xylol (2 : 1) versetzt und mit 15 g eines Lösungs-
mittelgemisches aus Äthylglykolacetat und Butyl-
glykolacetat 1 : 1 verdünnt und durch Rühren
gut gemischt. Der entstandene Klarlack hat einen
Festkörpergehalt von 49 % und eine Auslaufzeit
20 20 von 43 Sekunden im Auslaufbecher mit 4 mm-Auslauf-
düse nach DIN 53 211.
Nach dem Aufbringen der transparenten Überzugs-
mittel werden die erhaltenen Zweischichtüberzüge
in einem Umluftofen eingebrannt. Die Einbrennbe-
dingungen waren :

25 25 Decklack 1 : 30 min, 90°C
Decklack 2 : 20 min, 150°C
Decklack 3 : 30 min, 130°C
30 30 Decklack 4 : 30 min, 130°C

35 35 Die Temperaturangaben bedeuten jeweils Objekt-
temperaturen. Es resultieren Zweischichtüber-
züge mit ausgezeichneten Eigenschaften.

1

Patentansprüche:

1. Wasserverdünntbares Überzugsmittel zur Herstellung der
5 Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropiermittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche Hilfsstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion
10 mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70 enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung
 - (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, mit
15
 - (B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,
20
 - (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und
25
 - (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/ oder sekundären Aminogruppen.
30

- 1 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß für die Herstellung der Polyurethandispersion an-
stelle eines Teils der Komponente (C) eine Verbindung
(E) verwendet worden ist, die zwei gegenüber Isocyanat-
gruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei ist
von zur Anionenbildung befähigten Gruppen.

5

10 3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es als zusätzliche Bindemittelkomponente
ein wasserverdünnbares Melaminharz in einem Anteil
von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt
der Polyurethandispersion, enthält.

15 4. Überzugsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den Fest-
körpergehalt der Polyurethandispersion, 20 bis 60 Gew.-%
beträgt.

20 5. Überzugsmittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es als weitere Bindemittelkomponente
ein wasserverdünnbares Polyesterharz und/oder ein
wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthält, wobei das
Gewichtsverhältnis Melaminharz: Polyesterharz und/oder
Polyacrylatharz 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der
Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacry-
latharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Poly-
urethandispersion, 1 bis 80 Gew.-% beträgt.

25

30 6. Überzugsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Anteil an Melaminharz, Polyester-
und Polyacrylatharz 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den
Festkörpergehalt der Polyurethandispersion beträgt.

35 7. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es als zusätzliche Bindemittelkom-
ponente ein blockiertes Polyisocyanat, zusammen mit
einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder einem

- 1 wasserverdünnbaren Polyacrylatharz, enthält, wobei der
Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Poly-
acrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf
den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.
- 5
8. Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es 0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente,
bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Binde-
mitteln, enthält.
- 10
9. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges,
bei dem auf ein Substrat als Basisschicht ein wasser-
verdünntbares Überzugsmittel aufgebracht wird, das
Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotro-
15 pierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel
und andere übliche Hilfsstoffe enthält, darauf nach
einer Abluftzeit als Deckschicht ein transparentes
Überzugsmittel aufgebracht und anschließend das
beschichtete Substrat erhitzt wird, dadurch gekenn-
20 zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
als Bindemittel eine wässrige Polyurethandispersion
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung
- 25 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit
- 30 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis,
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocya-
natgruppen entsteht,
- 35 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte
Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin
neutrali-

1 siert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und
(C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine
Überwiegend wäßrige Phase und

5 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/
oder sekundären Aminogruppen.

10 10. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges,
dadurch gekennzeichnet, daß
10 - auf ein Substrat als Basisschicht ein wasserver-
dünntbares Überzugsmittel aufgebracht wird, das Pig-
mente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropie-

15 15 und andere übliche Hilfsstoffe enthält und das als
Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion ent-
hält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

20 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

25 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhäl-
nis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen
Isocyanatgruppen entsteht.

30 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte
Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung
befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem
tertiären Amin neutralisiert worden ist, Über-
führung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen
zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend
35 wäßrige Phase und

- 1 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
 mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/
 oder sekundären Aminogruppen,
- nach einer Abluftzeit als Deckschicht ein trans-
5 parentes Überzugsmittel aufgebracht wird und
- anschließend das beschichtete Substrat erhitzt und die
Überzugsschichten gemeinsam gehärtet werden.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß für die Herstellung der Polyurethandis-
 persion anstelle eines Teils der Komponente (C) eine
 Verbindung (E) verwendet wird, die zwei gegenüber
 Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch
 frei ist von zur Anionenbildung befähigten Gruppen.
15 12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
 als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserver-
 dünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis
20 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Poly-
 urethandispersion, enthält.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
 daß der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den
 Festkörpergehalt der Polyurethandispersion 20 bis
 60 Gew.-% beträgt.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
 als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünna-
 bares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnares
 Polyacrylatharz enthält, wobei das Gewichtsverhältnis
 Melaminharz : Polyesterharz und/oder Polyacrylharz
 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an
35 Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz, be-
 zogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandisper-

1

sion, 1 bis 80 Gew.-% beträgt.

5

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil an Melaminharz, Polyester- und Poly-
acrylatharz 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Fest-
körpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

10

16. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
als zusätzliche Bindemittelkomponenten ein blockiertes
Polyisocyanat, zusammen mit einem wasserverdünnbaren
Polyesterharz und/oder einem wasserverdünnbaren Poly-

15

anat, Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz insgesamt
1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt
der Polyurethandispersion, beträgt.

20

17. Verfahren nach Anspruch 9 bis 16, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente, bezogen auf den
gesamten Festkörpergehalt an Bindemittel enthält.

25

18. Substrat, beschichtet mit einem Mehrschichtüberzug,
der erhalten worden ist durch Aufbringung eines
wasserverdünnbaren Überzugsmittels, das Pigmente und
gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel,
Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere Hilfs-
stoffe enthalten hat, Aufbringung eines transparenten
30 Überzugsmittels als Deckschicht und anschließende
Erhitzung des beschichteten Substrats, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
als Bindemittel eine wässrige Polyurethandispersion
mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis
35 70 enthalten hat, die hergestellt worden ist durch
Umsetzung

- 1 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, mit
- 5 (B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,
- 10 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wässrige Phase und
- 15 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.
- 20 19. Verwendung der Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis 8 für die Herstellung einer Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges.
- 25

30

35

